Nicht für den Austausch

Chemie

Zur Kenntnis der potentiometrischen Analyse der Metalle der Schwefelammoniumgruppe

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Schlesischen
Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

Vorgelegt von

Hans Steuer
aus Beuthen O.-S.

Breslau 1940.

Buchdruckerei Fritz Wattrodt Inh. H. Haecker, Lutherstadt Wittenberg

„D 2“

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, Band 118, Heft 11/12, Verlag von Julius Springer in Berlin.

Referent: Prof. Dr. Jul. Meyer.
Korreferent: Prof. Dr. Hückel.

Examen rigorosum: 6. September 1939

Gedruckt mit Genehmigung einer Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit!

Mit Hilfe der potentiometrischen Maßanalyse hat W. Hiltner[1]) einen quantitativen Analysengang für sämtliche Metalle aufgestellt, der dem qualitativen Trennungsgang ähnelt. Er teilt zu diesem Zweck die Metalle dadurch in Gruppen auf, daß er zunächst die Schwefelwasserstoffgruppe und die Ammoniumsulfidgruppe abtrennt und diese mit Kaliumsulfid bzw. Bariumcarbonat wieder in zwei Untergruppen scheidet. Es liegen dann folgende Metalle nebeneinander vor:

I. Gruppe: Ag Bi Pb Cu Cd
II. Gruppe: Hg As Sb Sn
III. Gruppe: Fe Cr Al Ti U
IV. Gruppe: Mn Ni Co Zn.

Die erste Gruppe ist von W. Hiltner und W. Gittel[2]), die zweite Gruppe von W. Grundmann und A. Pietsch[3]) bearbeitet worden, von der dritten und vierten Gruppe wird im folgenden Teil bei der Bestimmung von Fe, Cr, Al, Ti, U, Mn, Co, Ni und Zn noch ausführlich die Rede sein. Die Ausführung der potentiometrischen Bestimmungen erfolgte nach dem Verfahren von Hiltner[1]).

I. Potentiometrische Bestimmung der Metalle Fe, Cr, Al, Ti und U.

Mit Ausnahme von Aluminium kommen die Metalle dieser ersten Untergruppe in mehreren Oxydationsstufen vor. Zu ihrer Bestimmung werden daher Oxydations- und Reduktionsreaktionen verwendet. Als Indikatorelektrode wurde die Platinelektrode, als Vergleichselektrode die Silberjodidelektrode benutzt.

1. Chrombestimmungen.

a) mit Ferrosulfat.

Die zu untersuchende Chromlösung wurde auf etwa 200 *ccm* verdünnt, reichlich mit konz. Schwefelsäure versetzt und das Chrom nach der Ammoniumpersulfatmethode zu 6wertigem Chrom oxydiert. Nach

[1]) Ausführung potentiometrischer Analysen (1935). — [2]) Diese Ztschrft. **99**, 169 (1934); **101**, 28 (1935). — [3]) Staatsexamensarbeit in Breslau (1935).

Verkochen des Überschusses an Oxydationsmittel wurde abgekühlt und mit 0,1 n-EisenII-sulfatlösung titriert. Die Potentialeinstellung war gut, der Endsprung groß. Störend wirkten Mangan und Vanadin.

b) mit Stannochlorid.

Die Reduktion des 6wertigen Chroms gelang auch mit Stannochlorid[1]), dessen Titer in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Für die Bestimmung des Chroms wurden bestimmte Mengen Chromlösung mit 50 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und auf 200 *ccm* verdünnt. Zwecks schnellerer Potentialeinstellung mußte bei 50° C und in Kohlendioxydatmosphäre titriert werden. Letztere wurde dadurch erzeugt, daß reine Marmorstücke in die salzsaure Chromlösung geworfen wurden. Das hatte außerdem noch den Vorteil, daß die lebhafte Blasenentwicklung ein schnelleres Durchmischen der Lösung herbeiführte, was wieder ein schnelleres Titrieren ermöglichte. Bei dieser Titration dürfen MnVII, HgII, FeIII und VV nicht zugegen sein. Das 6wertige Uran, über dessen Verhalten noch nichts bekannt war, wird nach Untersuchungen von mir nicht von Stannochlorid angegriffen.

c) mit Titantrichlorid.

Zur Ausführung einer dritten Methode, das Chrom potentiometrisch zu erfassen, wurde die stark reduzierende Wirkung von Titanosalzen benutzt[2]). Da Titanosalze durch den Sauerstoff der Luft stark beeinflußt werden, mußten die Titrationen mit besonderen, dazu üblichen Büretten durchgeführt werden. Der Titer der verwendeten Titantrichloridlösung wurde in schwefelsaurer Lösung mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bestimmt. Die Chrombestimmung mit Titantrichlorid erfolgte unter denselben Bedingungen wie die mit Stannochlorid. Wegen der Empfindlichkeit des Titantrichlorids gegen Luftsauerstoff mußte hier noch zusätzlich das Titriergefäß mit einem Korkstopfen, der nur Bohrungen für die Elektroden und die Titrierlösung hatte, verschlossen werden. Diese Titration ist nicht in demselben Umfange spezifisch wie die Bestimmung des Chroms mit Stannochlorid, da Titantrichlorid ein stärkeres Reduktionsmittel ist.

d) mit Kaliumferricyanid.

3wertiges Chrom läßt sich maßanalytisch nur so bestimmen, daß es zunächst zu Chromat oxydiert und dann in bekannter Weise titriert wird. Potentiometrisch war es möglich, 3wertiges Chrom direkt in stark alkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid zu bestimmen. Als Katalysator wurde eine Spur Thalliumsalz hinzugegeben. Die mit 150 *ccm* Natron-

[1]) Erich Müller und W. Stein, Ztschrft. f. Elektrochem. **36**, 232 (1930). — [2]) W. S. Hendrixson und L. M. Verbeck, Journ. Americ. Chem. Soc. **44**, 2382 (1922); vgl. diese Ztschrft. **65**, 142 (1924/25).

lauge (500 *g* Natriumhydroxyd und 50 *g* Kaliumchlorid in 500 *ccm* Wasser) stark alkalisch gemachte Chromlösung wurde bei 40° C und in Kohlendioxydatmosphäre mit 0,1 n-Kaliumferricyanidlösung titriert. Unter Einhaltung dieser Bedingungen war der Äquivalenzpunkt sehr genau zu erkennen. Die Anwesenheit von U, Al, Fe, Mn, Bi, Cu, As, Sb, Hg, V störte nicht. Diese Metalle fielen beim Zugeben von Natronlauge als Oxydhydrate aus.

Untersucht und vergleicht man nun die vier Chrombestimmungen auf ihre Spezifität und ihre Anwendbarkeit für einen Analysengang, so muß man die Titration mit Kaliumferricyanid als am geeignetsten ansehen. Die anderen drei Methoden fordern eine Oxydation von Cr^{III} zu Cr^{VI}. Bei nicht ganz genauem Arbeiten können dadurch Fehler entstehen. Bei der Ferrosulfatmethode stört 5wertiges Vanadin. Bei der Chrombestimmung mit Stannochlorid beeinflußt ein Schwefelsäuregehalt die Potentialeinstellung. Die Titration mit Titantrichlorid ist wegen der komplizierten Apparatur und der Titerlösung für Einzelbestimmungen ungeeignet. Um zu beweisen, daß die Bestimmungsmethode mit Kaliumferricyanid für die Aufstellung eines Analysenganges besonders geeignet ist, führte ich Bestimmungen neben Ti^{IV}, U^{VI}, Al und Fe^{III} durch (Tabelle I).

Tabelle I.

0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung	Chrom gefunden *g*	Chrom vorhanden *g*	Ti^{IV}-Lösung *ccm*	U^{VI}-Lösung *ccm*	Al-Lösung *ccm*	Fe^{III}-Lösung *ccm*
10,15	00 000	0,0176	0,0178	10	—	—	—
10,2	00 000	0,0178	0,0178	—	10	—	—
10,15	00 000	0,0176	0,0178	—	—	10	—
10,2	00 000	0,0178	0,0178	—	—	—	10
10,2	00 000	0,0178	0,0178	10	10	10	10

2. Aluminiumbestimmung.

Die einzige brauchbare Methode, Aluminium potentiometrisch zu bestimmen, beruht auf dessen Fähigkeit, das komplexe Natriumaluminiumfluorid zu bilden. Diese Titration ist zwar etwas langwierig, jedoch genauer als die Aluminiumbestimmung mit Natronlauge. Ich untersuchte deshalb die Methode mit Natriumfluorid[1]). Eine genau abgemessene Menge der Aluminiumlösung wurde mit 1 Tropfen Phenolphthalein versetzt, mit etwas Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge neutralisiert, da die Lösung höchstens eine Acidität von $8 \cdot 10^{-3}$ n-Salzsäure

[1]) W. D. Treadwell und A. Kohl, Helv. Chimica Acta 8, 500, 506 (1925); vgl. diese Ztschrft. 68, 252 (1926).

haben darf, wenn man gute Resultate erzielen will. Hierauf wurde die Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und das Volumen mit 96%igem Alkohol verdoppelt. Zur Indikation wurden einige Tropfen EisenII-chloridlösung (20 *g* EisenII-chlorid in 100 *ccm* Wasser mit EisenIII-chloridgehalt) hinzugefügt. Als Titerlösung diente eine 0,1 n-Natriumfluoridlösung. Die ganze Titration wurde in einem geschlossenen Titriergefäß ausgeführt. Kohlendioxyd wurde aus einem Kippschen Apparat in die Lösung geleitet. Die Reaktion verlief sehr langsam, der Potentialsprung war mäßig groß. Das Wichtigste bei dieser Titration ist, daß man genau konstante Zeiten abwartet, ehe man wieder dieselben Mengen Titerlösung hinzutropfen läßt. Auch das Schütteln muß gleichmäßig stark erfolgen. Man erhält sonst Unregelmäßigkeiten in der Potentialkurve, die man irrtümlich als Endsprung ansehen kann. Diese Methode ist sehr spezifisch. In Gegenwart von Magnesium erhält man für beide Metalle Einzelsprünge. Alle anderen Metalle stören nicht (Tabelle II).

Tabelle II.

0,1 n-Natriumfluorid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumfluorid-Lösung	Aluminium gefunden *g*	Aluminium vorhanden *g*	Cr^{III}-Lösung *ccm*	Fe^{III}-Lösung *ccm*	U^{VI}-Lösung *ccm*	Ti^{IV}-Lösung *ccm*
8,05	00 000	0,0362	0,0360	10	—	—	—
8,0	00 000	0,0359	0,0360	—	10	—	—
8,05	00 000	0,0362	0,0360	—	—	10	—
8,05	00 000	0,0362	0,0360	—	—	—	10
7,95	00 000	0,0356	0,0362	10	10	10	10

3. Titanbestimmung.

Die potentiometrische Bestimmung des Titans erfolgte nach der Vorschrift von P. Klinger[1]), nach der man Titan und auch Molybdän bestimmen kann. Genau abpipettierte Mengen von Titantetrachloridlösung wurden in einem Erlenmeyerkolben auf 100 *ccm* verdünnt, mit 100 *ccm* konz. Salzsäure versetzt; das 4wertige Titan wurde durch Zugabe von 10 *g* reinem Zinkdraht zu 3wertigem Titan reduziert. Das Gefäß wurde hierbei mit einem Contat-Göckel-Ventil verschlossen. Nach einer Reduktionsdauer von ½ Stde. wurde in einer Kohlendioxydatmosphäre, die durch hineingeworfene Marmorstücke erzeugt wurde, bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Kaliumdichromatlösung titriert. Die Potentialeinstellung war bei geschlossenem Gefäß nicht rückläufig, der Endsprung groß und deutlich erkennbar. Bei dieser Titration störten Chrom und Aluminium nicht.

[1]) P. Klinger, E. Stengel und W. Koch, Arch. f. Eisenhüttenwesen 8, 433 (1934/35); vgl. diese Ztschrft. **114**, 225 (1938).

Wie weit sich diese Bestimmung in Gegenwart der übrigen Metalle der zu behandelnden Gruppe durchführen läßt, wird weiter unten gezeigt (Tabelle III).

Tabelle III.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Titan gefunden *g*	Titan vorhanden *g*	Al-Lösung *ccm*	Cr-Lösung *ccm*
8,7	00 000	0,0416	0,0417	10	—
8,7	00 000	0,0416	0,0417	—	10
17,4	00 000	0,0833	0,0834	10	10
17,35	00 000	0,0831	0,0834	5	5

4. Uranbestimmungen.

a) mit Titantrichlorid.

Bis jetzt war es nicht bekannt, ob 6wertiges Uran von 2wertigem Zinn reduziert wird. Untersuchungen haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Bei Zugabe von Stannochlorid schlug der Zeiger des Potentiometers zwar aus, er ging aber nach kurzer Zeit wieder auf die Anfangsstellung zurück. Erhöhte Temperatur, wechselnde Säurekonzentrationen führten zu keinem anderen Ergebnis. Es mußte also ein schärferes Reduktionsmittel verwendet werden, und zwar Titantrichlorid. Zu abgemessenen Mengen Uransalzlösung wurde reichlich Seignettesalz gegeben, auf 250 *ccm* verdünnt, auf genau 60° C erhitzt und mit 25 *ccm* konz. Salzsäure versetzt. Hierauf wurde in einer Kohlendioxydatmosphäre, die durch hineingeworfene Marmorstücke erzeugt worden war, bei bedecktem Titrierbecher mit 0,1 n-Titantrichloridlösung titriert. Die Potentialeinstellung war rückläufig, der Endsprung mäßig groß. Ein höherer Salzsäure- bzw. Schwefelsäuregehalt störte. Ganz allgemein betrachtet ist diese Titration ziemlich empfindlich.

b) mit Kaliumdichromat.

Ein anderer Weg, um Uran potentiometrisch zu bestimmen, beruht auf der Überführung von 4wertigem in 6wertiges Uran. W. D. Treadwell[1]) führte dies mit Kaliumpermanganat aus. Hierbei stören größere Mengen von Salzsäure und Schwefelsäure. Ich verwendete daher als Oxydationsmittel Kaliumdichromat. Abpipettierte Mengen Uransalzlösung wurden auf 150 *ccm* verdünnt und im Zinkreduktor (10 *g* Zinkdraht, 100 *ccm* konz. Salzsäure, Contat-Göckel-Ventil als Verschluß) vom 6wertigen zum 4wertigen Uran reduziert. Die Reduktionsdauer betrug ½ Stde.

[1]) Helv. Chimica Acta 5, 732 (1922).

Die UranIV-salzlösung wurde dann filtriert und das Filtrat bei 80° C mit Kaliumdichromat titriert. Diese Titration ist wohl zeitraubender, dafür aber nicht so empfindlich. Aluminium und Chrom stören nicht. Uran und Titan zusammen ergeben einen Summationssprung. In Gegenwart von Eisen erhält man jedoch für beide Metalle Einzelsprünge, eine Tatsache, die für die Aufstellung eines Analysenganges von Wichtigkeit war (Tabelle IV).

Tabelle IV.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Uran gefunden *g*	Uran vorhanden *g*	Al-Lösung *ccm*	Cr^{III}-Lösung *ccm*	Ti^{IV}-Lösung *ccm*
4,95	00 000	0,0592	0,0595	—	—	—
5,0	00 000	0,0595	0,0595	—	—	—
9,95	00 000	0,1187	0,1190	10	—	—
9,95	00 000	0,1187	0,1190	—	10	—
13,7	00 000	0,0595	0,0595	—	—	10
13,75	00 000	0,0595	0,0595	10	10	10

5. Eisenbestimmungen.

a) mit Stannochlorid.

Analog dem Chrom läßt sich Eisen mit Stannochlorid bestimmen[1]). Eine auf etwa 200 *ccm* verdünnte Eisensalzlösung wurde mit konz. Salzsäure versetzt und bei 75° C in Kohlendioxydatmosphäre bis zum Endsprung titriert. Dieser war groß, nur ein Gehalt von großen Mengen Schwefelsäure setzte seine Größe herab. Hg^{II} verwischt die Potentialkurve. Bi^{III}, Ag, Sb^{V}, As^{V}, Cr^{III} und Al hatten keinen Einfluß auf die Titration. Cr^{VI} ergab neben Fe^{III} einen Einzelsprung.

b) mit Titantrichlorid.

Statt Stannochlorid kann man auch Titantrichlorid als Reduktionsmittel benutzen. Ein peinlich sorgfältiges Arbeiten in Kohlendioxydatmosphäre ist hier wieder erforderlich.

An Säure wurden zu 250 *ccm* Lösung 30 *ccm* konz. Salzsäure zugegeben. Die Versuchstemperatur betrug 60° C. Die Potentialeinstellung war unter diesen Bedingungen gut, der Endsprung mäßig groß. Auch an Weinsäure gebundenes Eisen konnte so bestimmt werden, nur mußte in diesem Falle bei noch höherer Temperatur gearbeitet werden.

c) mit Kaliumdichromat.

Ein dritter Weg ist durch die Reduktion des 3wertigen zu 2wertigem Eisen im Zinkreduktor und die nachfolgende Oxydation des 2wertigen

[1]) Erich Müller und J. Görne, diese Ztschrft. **73**, 385 (1928).

zu 3wertigem Eisen mit eingestellter Kaliumdichromatlösung gegeben. Bestimmte Mengen Eisensalz wurden im Zinkreduktor (10 *g* Zink, Salzsäuregehalt 1:1) ½ Stde. reduziert und von unlöslichen Zinkresten abfiltriert; im Filtrat wurde dann das Eisen bei Zimmertemperatur mit Kaliumdichromat titriert. Der Endsprung war sehr groß. Diese Methode hat den Vorteil, nicht so empfindlich zu sein. Bezüglich ihrer Spezifität gilt das, was schon bei den analogen Bestimmungen des Urans und Titans gesagt worden ist (Tabelle V).

Tabelle V.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Eisen gefunden *g*	Eisen vorhanden *g*
4,4	00 000	0,0245	0,0246
4,45	00 000	0,0248	0,0246
8,9	00 000	0,0496	0,0493
8,9	00 000	0,0496	0,0493

6. Analysengang für die erste Untergruppe.

Die mehr oder weniger weitgehende Spezifität und die allgemeine Anwendbarkeit der verschiedenen, oben durchgeführten Einzelbestimmungen lassen folgenden Analysengang zu. Wechselnde Mengen von Cr-, Al-, Fe-, U- und Ti-salz-Lösungen wurden auf 150 *ccm* aufgefüllt. 50 *ccm* wurden davon abpipettiert; darin wurde Chrom mit Kaliumferricyanid nach Vorschrift I, 1d bestimmt. In dem zweiten Drittel wurde der Gehalt an Aluminium nach Methode I, 2 festgestellt. Im Rest analysierte ich Titan, Uran und Eisen. Wie aus den Einzelbestimmungen zu ersehen ist, lassen sich alle drei Metalle mit Kaliumdichromat bestimmen. Nach der Reduktion im Zinkreduktor (20 *g* Zink, Salzsäuregehalt 1:1, ½ Stde.) wurde unter Luftabschluß von unlöslichen Zinkresten abfiltriert. Im Filtrat wurde dann die Summe von Titan und Uran in mäßig salzsaurer Lösung bestimmt. Nach dem Summationssprung kamen 20 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzu, darauf wurde abgekühlt und bis zum Potentialsprung titriert, der den Gehalt an Eisen angab. Bis zu dieser Stelle mußte in Kohlendioxydatmosphäre gearbeitet werden. Hierauf wurde die Lösung wieder in den Zinkreduktor zurückgegeben, mit 50 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und nochmals reduziert. Nach dem Filtrieren wurde das entstandene 3wertige Titan mit Luftsauerstoff oxydiert, indem die Lösung in eine Saugflasche gegeben und mittels der Wasserstrahlpumpe Luft durch sie hindurch gesaugt wurde. Das 4wertige Uran ist so beständig, daß es nicht vom Luftsauerstoff angegriffen wird. Die Oxydation dauerte ½ Stde. In der auf 80° C erhitzten Lösung wurde dann das Uran mit Kaliumdichromatlösung titriert. Der Potentialsprung war gut. Aus der Differenz

ergibt sich der Gehalt an Titan. Der dritte Teil des oben durchgeführten Analysenganges scheint im Vergleich zu sonstigen potentiometrischen Bestimmungen etwas zeitraubend zu sein. Bei günstiger Arbeitseinteilung ist dies jedoch nicht der Fall. So führte ich die Bestimmung des Chroms während der Reduktion im Zinkreduktor, die Bestimmung des Aluminiums während des Oxydationsprozesses durch (Tabelle VI).

Tabelle VI.

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Chrom gefunden *g*	Chrom vorhanden *g*
5,05	00 000	0,0087	0,0089
10,2	00 000	0,0178	0,0178
20,35	00 000	0,0354	0,0356
40,8	00 000	0,0712	0,0714

0,1 n-Natriumfluorid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumfluorid-Lösung	Aluminium gefunden *g*	Aluminium vorhanden *g*
32,05	00 000	0,1442	0,1440
16,0	00 000	0,0719	0,0720
7,95	00 000	0,0356	0,0356
3,95	00 000	0,0177	0,0180

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Titan gefunden *g*	Titan vorhanden *g*
8,75	00 000	0,0419	0,0417
17,35	00 000	0,0830	0,0834
34,8	00 000	0,1667	0,1668
8,75	00 000	0,0419	0,0417

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Uran gefunden *g*	Uran vorhanden *g*
9,95	00 000	0,1187	0,1190
5,0	00 000	0,0595	0,0595
4,95	00 000	0,0592	0,0595
9,95	00 000	0,1187	0,1190

0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumdichromat-Lösung	Eisen gefunden *g*	Eisen vorhanden *g*
4,45	00 000	0,0248	0,0246
8,85	00 000	0,0493	0,0493
4,45	00 000	0,0248	0,0246
8,8	00 000	0,0490	0,0493

II. Potentiometrische Bestimmung der Metalle Mn, Co, Ni und Zn.

Außer Mangan und Kobalt kommen die Metalle dieser zweiten Untergruppe nur in einer Wertigkeitsstufe vor. Für ihre Bestimmung eignen sich daher Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen. Als Indikatorelektrode diente die Silbersulfidelektrode, als Vergleichselektrode die stabilisierte Silberelektrode.

1. Manganbestimmungen.

a) mit Oxalsäure.

ManganII-salz-Lösungen wurden zunächst nach der Silberpersulfatmethode zum 7wertigen Mangan oxydiert, mit ungefähr 25 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt, auf 200 *ccm* verdünnt und dann bei 70—80° C mit 0,1 n-Oxalsäurelösung titriert. Da Oxalsäure eine gewisse Zeit braucht, um mit MnO_4'-Ionen zu reagieren, mußte in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsamer titriert werden. Der Potentialsprung war sehr groß. Bei dieser Titration stört keines der übrigen Metalle. Sie hat aber einen großen Nachteil. Bei höherem Mangangehalt liegen die erhaltenen Werte um 0,8—1,2 *mg* zu niedrig. Die Silberpersulfatmethode ist nicht imstande, alles 2wertige Mangan zu 7wertigem zu oxydieren. Auch ein Voroxydieren mit konz. Salpetersäure konnte diesen Nachteil nicht beseitigen.

b) mit Kaliumferricyanid[1]).

Zu bestimmten Mangansalzlösungen wurden 20 *g* Citronensäure (in 180 *ccm* Wasser gelöst und mit 80 *ccm* Ammoniak neutralisiert) hinzugegeben und bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Kaliumferricyanidlösung titriert. Es mußte hierbei genau darauf geachtet werden, daß die Temperatur während der Titration nicht über 20—25° C anstieg und daß kräftig geschüttelt wurde. Hierbei wurde das 2wertige Mangan nur bis zum 3wertigen oxydiert, das dann durch die oben erwähnte Citronensäure gebunden wurde. Der Endsprung war deutlich erkennbar. Von den Metallen, die in mehreren Oxydationsstufen vorkommen, stören nur ArsenIII und AntimonIII. Man erhält dann einen flachen, kaum erkennbaren Potentialsprung, der jedoch nicht an der richtigen Stelle liegt.

[1]) P. Dickens und G. Maaßen, vgl. diese Ztschrft. **114**, 229 (1938).

In Gegenwart von Eisen muß noch genauer auf Einhaltung der Temperatur geachtet werden. Kobalt wird, wie weiter unten gezeigt wird, mittitriert, wenn man die Citronensäure-Konzentration erhöht. Bei einer Citronensäure-Konzentration von 35 *g* in 200 *ccm* Wasser und 120 *ccm* Ammoniak erhält man genau die Summe des Gehaltes an Mangan und Kobalt. 3wertiges Kobalt wird in ammoniakalischer Lösung und in der Kälte von Kaliumferricyanid nicht angegriffen.

c) nach Erich Müller mit Kaliumpermanganat.

2wertiges Mangan läßt sich potentiometrisch noch wie folgt bestimmen. Nach Erich Müller[1]) wird 2wertiges Mangan in Gegenwart von Fluor-Ionen durch Kaliumpermanganat in 3wertiges Mangan übergeführt. Die Konzentration der Fluor-Ionen bedingt die Größe des Potentialsprunges. Bei geeigneter Wahl der Säurekonzentration kann die Titration bei Zimmertemperatur und somit in Glasgefäßen durchgeführt werden. Die Mangansalzlösungen wurden auf 120 *ccm* verdünnt, tropfenweise bis zum Auftreten einer schwachen Trübung mit Natronlauge versetzt; die nun annähernd neutrale Lösung wurde nach Zugabe von 20 *g* Natriumfluorid und 15 *ccm* konz. Salzsäure mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Potentialeinstellung war am Anfang etwas rückläufig, der Sprung selbst sehr groß. Bei dieser Bestimmung stört die Gegenwart der anderen Metalle der zu behandelnden Gruppe nicht, wenn man die oben angegebenen Konzentrationen an Salzsäure und Natriumfluorid genau einhält.

Untersucht man die drei Manganbestimmungen auf ihre Spezifität, so muß man die Methode nach Erich Müller als die vorteilhafteste ansehen. Die Manganbestimmung mit Oxalsäure läßt sich nur bei geringem Mangangehalt durchführen. Bei der Titration mit Kaliumferricyanid stört Kobalt (Tabelle VII).

Tabelle VII.

0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung	Mangan gefunden *g*	Mangan vorhanden *g*	Zn-Lösung *ccm*	Ni-Lösung *ccm*	Co-Lösung *ccm*
2,5	99 650	0,0136	0,0137	10	—	—
2,5	99 650	0,0136	0,0137	—	10	—
5,05	99 650	0,0275	0,0274	—	—	10
10,05	99 650	0,0547	0,0548	10	10	10

[1]) Erich Müller und O. Wahle, Ztschrft. f. anorg. Chem. **129**, 33 (1923); vgl. diese Ztschrft. **63**, 146 (1923).

2. Kobaltbestimmungen.

a) mit Kaliumcyanid.

W. Grundmann[1]) hat diese Bestimmung genauer untersucht und festgestellt, daß auf 1 Co fünf Äquivalente CN′ entfallen; ferner hat dieser Autor festgestellt, daß im Gegensatz zu der später zu behandelnden Nickelbestimmung nach der gleichen Vorschrift bei der Kobaltbestimmung die Gegenwart von NH_4OH, Ag, Hg, Cu, Zn und Cd stört. Diese Angaben fand ich in vollem Maße bestätigt. Ist Nickel zugegen, so erhält man genau die Summe von Kobalt + Nickel. Die Versuche wurden in neutraler Lösung und in Gegenwart von neutralem Natriumtartrat (3—5 *g*) durchgeführt.

b) mit Kaliumferricyanid.

Nach P. Dickens und G. Maaßen[2]) ist es möglich, 2wertiges Kobalt in alkalischer Lösung unter Verwendung eines geeigneten Oxydationsmittels in 3wertiges Kobalt überzuführen, wenn Gelegenheit zur Komplexsalzbildung gegeben ist. Wie bei der analogen Manganbestimmung wurde zu bestimmten Kobaltsalzlösungen Citronensäure (20 *g* in 180 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wurde mit 80 *ccm* Ammoniak neutralisiert) hinzugegeben und dann das Kobalt unter mäßigem Schütteln bei 25° C mit Kaliumferricyanid titriert. Die Potentialeinstellung war prompt, der Endsprung so groß, daß diese Bestimmungsmethode zur Titerstellung des Kaliumferricyanids dienen kann. Die Spezifität dieser Reaktion ist genau so weitgehend wie die bei der parallelen Manganbestimmung. Für die Aufstellung eines Analysenganges ist diese Titration von Bedeutung. Sie ermöglicht nämlich, Kobalt neben Nickel in allen Mengenverhältnissen zu bestimmen, was bisher nach der Methode mit Kaliumcyanid nicht möglich war (Tabelle VIII).

Tabelle VIII.

0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung	Kobalt gefunden *g*	Kobalt vorhanden *g*	Zn-Lösung *ccm*	Ni-Lösung *ccm*
2,5	00 000	0,0147	0,0147	10	—
5,0	00 000	0,0295	0,0294	10	10
5,0	00 000	0,0295	0,0294	10	5
9,95	00 000	0,0586	0,0588	5	10

3. Nickelbestimmung.

Auf demselben Wege wie Kobalt bei der Bestimmung mit Kaliumcyanid läßt sich auch Nickel erfassen. Im Gegensatz zur Kobalttitration

[1]) W. Hiltner und W. Grundmann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **218**, 1 (1934). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **114**, 229 (1938).

konnte W. Grundmann Nickel auch in Gegenwart größerer Mengen von Ammoniak bestimmen. Dadurch wird die Nickelbestimmung spezifischer. So konnten Zink und Cadmium, die bei der Kobaltbestimmung störten, durch einen reichlichen Überschuß von Ammoniak komplex gebunden werden. Alle übrigen Metalle können mit Wein- oder Citronensäure gebunden werden. Die Bestimmungen wurden bei Zimmertemperatur in Ammoniak enthaltender Lösung durchgeführt. Als komplexbildendes Mittel wurde Citronensäure verwendet (10 *g* auf 200 *ccm* Lösung). (Tabelle IX.)

Tabelle IX.

0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung	Nickel gefunden *g*	Nickel vorhanden *g*	Zn-Lösung *ccm*	Mn-Lösung *ccm*
9,5	02 282	0,0147	0,0147	10	—
9,5	02 282	0,0147	0,0147	—	10
19,0	02 282	0,0294	0,0294	10	10
19,0	02 282	0,0294	0,0294	5	—

4. Zinkbestimmung.

Von den verschiedenen Methoden, Zink quantitativ zu erfassen, ist nur die mittels Natriumsulfids als geeignet anzusehen[1]). Zink in Gegenwart von QuecksilberII-chlorid mit Kaliumrhodanid zu fällen, ist nur in reinen Salzlösungen möglich, Zink mit Kaliumferricyanid zu titrieren, ergibt Werte, die durchweg um 1% zu niedrig liegen. Deshalb beschränkte ich mich auf Untersuchungen, in denen Zink als Sulfid bestimmt wurde. Zink wurde in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur mit 0,1 n-Natriumsulfidlösung titriert. Ammoniak durfte nicht zugegen sein, da dadurch ein Mehrverbrauch an Natriumsulfid verursacht wurde. Weinsäure störte nicht, wohl aber Citronensäure. Diese Bestimmung ist genau, aber nicht sehr spezifisch. Bekanntlich liefern alle Schwermetalle mit Sulfid-Ionen entsprechende Salze. Nach den Löslichkeitsprodukten müßten bei der Titration mehrerer Metalle Zwischensprünge auftreten. Dies ist jedoch nur in beschränktem Maße der Fall. Zink läßt sich nur neben Cu, Ag und Mn bestimmen. Alle übrigen Metalle stören. In Gegenwart von Kobalt und Nickel ist es möglich, diese beiden Metalle komplex mit entsprechenden Mengen Kaliumcyanid zu binden, so daß diese Zinkbestimmung für den aufzustellenden Analysengang verwendet werden konnte (Tabelle X, S. 397).

[1]) W. Hiltner und W. Grundmann, Ztschrft. f. physik. Chem. A **168**, 293 (1934).

Tabelle X.

0,1 n-Natriumsulfid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumsulfid-Lösung	Zink gefunden *g*	Zink vorhanden *g*	Mn-Lösung *ccm*	Ni-Lösung *ccm*	Co-Lösung *ccm*
4,85	01 325	0,0136	0,0163	10	—	—
9,7	01 325	0,0327	0,0326	—	10	—
19,35	01 325	0,0652	0,0652	—	—	10
38,7	01 325	0,1304	0,1304	10	10	10

5. Analysengang für die zweite Untergruppe.

Auf Grund der oben durchgeführten Untersuchungen über Spezifität und praktische Anwendbarkeit der Reaktionen konnte für die zweite Untergruppe folgender Analysengang aufgestellt werden.

Wechselnde Mengen von Mn-, Co-, Ni- und Zn-Salzlösungen wurden auf genau 200 *ccm* aufgefüllt. In den ersten 50 *ccm* wurde Mangan nach der Methode von Erich Müller (II, 1c) bestimmt. In weiteren 50 *ccm* Lösung titriert man die Summe des Gehaltes an Mangan und Kobalt nach Vorschrift II, 2b. Als Differenz beider Bestimmungen erhält man den Gehalt an Kobalt. In dem dritten Viertel wurde die Summe von Kobalt und Nickel cyanometrisch erfaßt. Nach W. Grundmann ist der Zinkcyankomplex so instabil, daß er von Silber-Ionen unter Bildung von Silbercyanid angegriffen wird. Anders verhalten sich die entsprechenden Kobalt- und Nickelverbindungen. Sie reagieren nicht mit Silbernitrat. Eine indirekte Bestimmung der Summe von Kobalt und Nickel ist somit neben Zink möglich. Die oben angeführten 50 *ccm* wurden auf 200 *ccm* verdünnt, mit einem Überschuß einer eingestellten Kaliumcyanidlösung versetzt; der Überschuß wurde mit 0,1 n-Silbernitratlösung zurücktitriert. Bei der Rücktitration erhält man einen deutlichen Sprung, wenn die freien und an Zink gebundenen Cyan-Ionen mit Silbernitrat als Silbercyanid aus der Lösung entfernt waren. Aus dieser Bestimmung und dem vorher bestimmten Gehalt an Kobalt ergibt sich durch Subtraktion das vorhandene Nickel. Im Rest wurde das Zink bestimmt. Zu diesem Zwecke mußte zur Lösung so viel 0,1 n-Kaliumcyanidlösung gegeben werden, wie dem bestimmten Gehalt an Kobalt und Nickel entsprach, um diese Metalle komplex zu binden, außerdem 5 *g* Natriumacetat und 3 *g* Natriumtartrat. Ein Überschuß von Kaliumcyanid wirkte nachteilig auf die Zinkbestimmung ein. Das Zink wurde dann nach Vorschrift II, 4 bestimmt. Die Potentialeinstellung war in allen Fällen bei Einhaltung der ausgearbeiteten Vorschriften prompt, die Endsprünge waren deutlich erkennbar (Tabelle XI, S. 398).

Tabelle XI.

0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumpermanganat-Lösung	Mangan gefunden *g*	Mangan vorhanden *g*
2,55	99 650	0,0138	0,0137
5,05	99 650	0,0275	0,0274
10,05	99 650	0,0547	0,0548
20,1	99 650	0,1096	0,1096

0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumferricyanid-Lösung	Kaliumferricyanid-Lösung für Mangan umgerechnet *ccm*	Kobalt gefunden *g*	Kobalt vorhanden *g*
12,5	00 000	2,5	0,0589	0,0588
10,0	00 000	5,0	0,0295	0,0294
12,45	00 000	9,95	0,0147	0,0147
22,45	00 000	19,95	0,0147	0,0147

0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Kaliumcyanid-Lösung	Kaliumcyanid-Lösung für Kobalt umgerechnet *ccm*	Nickel gefunden *g*	Nickel vorhanden *g*
56,7	02 282	47,25	0,0145	0,0147
72,6	02 282	23,65	0,0293	0,0294
87,9	02 282	11,8	0,1176	0,1176
49,8	02 282	11,8	0,0586	0,0588

0,1 n-Natriumsulfid-Lösung *ccm*	log Titer 0,1 n-Natriumsulfid-Lösung	Zink gefunden *g*	Zink vorhanden *g*
9,95	99 820	0,0324	0,0326
10,0	99 820	0,0326	0,0326
19,95	99 820	0,0650	0,0652
20,0	99 820	0,0652	0,0652

Herrn Dr. W. Grundmann, der mir bei der Durchführung dieser Untersuchung ratend und helfend zur Seite gestanden hat, sage ich meinen besten Dank.

Breslau, Anorganische Abteilung des Chemischen Instituts der Universität.

Lebenslauf

Am 16. Februar 1911 wurde ich, Hans Steuer, als Sohn des Volksschullehrers Georg Steuer und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Hampf, in Beuthen O/S., geboren. Ich besuchte 3 Jahre die Volksschule in Breslau, 1 Jahr die Vorschule des städt. Johannesgymnasiums. Ostern 1921 trat ich in die Sexta des staatl. Matthiasgymnasiums ein und legte an dieser Anstalt im Jahre 1930 die Reifeprüfung ab. Im Sommersemester desselben Jahres ließ ich mich an der Breslauer Universität immatrikulieren, um Naturwissenschaften zu studieren. Als Hauptfächer hatte ich Chemie, Leibesübungen, als Nebenfach Physik und Mathematik. Im Herbst 1937 bestand ich das Staatsexamen. Anschließend widmete ich mich ganz dem Chemiestudium. Das erste Verbandsexamen legte ich im Februar 1938, das zweite im Februar 1939 ab. Als Doktorarbeit wählte ich mir meine praktische Staatsexamensarbeit, die ich bis August für ihre neue Bestimmung erweiterte.

Hans Steuer.

Meine Lehrer in Chemie waren die Herren: Biltz, Jul. Meyer, Hückel, Koenigs, Arndt, Neunhöfer. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. J. Meyer und seinem ehemaligen Assistenten, Herrn Dr. Grundmann, unter dessen Leitung ich vorliegende Arbeit in Angriff nahm, für ihre mannigfaltigen Hinweise und Ratschläge bei der Durchführung derselben, meinen ergebensten Dank abzustatten.